

L6 ANSWER 14 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

Full-text

AN 116:139697 HCA
TI Aromatic nonlinear optical material containing nitroaniline and cyanocarboxylic acid
IN Takeya, Yutaka
PA Teijin Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
CODEN: JKXXAF
DT Patent
LA Japanese
FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 03230127	A2	19911014	JP 1990-24442	19900205
OS MARPAT 116:139697	The title material comprises a solid soln. of p-nitroaniline and XYAr(CH:CH)nCH:C(CN)CO2H (Ar = C5-14 arom. group; X, Y = R1O, NR2R3, SR4, cyano, NO2, CO2R5, OCOR6, CONR7R8, NR9COR10, R11; R1-11 = H, C1-8 hydrocarbon). The solid soln., e.g., a mixt. of 2-cyano-5-(4-methoxyphenyl)-2,4-pentadienoic acid and p-nitroaniline, showed strong second harmonic generation.			

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-230127

⑬ Int. Cl.⁵

G 02 F 1/35
C 07 C 255/41

識別記号

504

庁内整理番号

7246-2H
6516-4H

⑭ 公開 平成3年(1991)10月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 芳香族非線形光学材料

⑯ 特願 平2-24442

⑰ 出願 平2(1990)2月5日

⑱ 発明者 竹谷 豊 東京都日野市旭が丘4丁目3番の2 帝人株式会社東京研究センター内

⑲ 出願人 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

⑳ 代理人 弁理士 白井 重隆

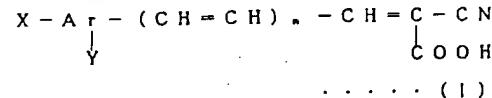
明細書

1. 発明の名称

芳香族非線形光学材料

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式 (1)



(式中、nは0、1または2を、A_rは炭素数5～14の芳香族基を、X、Yは同一または異なり、R₁、-O-で表されるエーテル基、-N(R₁)R₂で表されるアミノ基、-S(R₁)で表されるチオエーテル基、シアノ基、ニトロ基、-COOR₁、-OCOR₁で表されるエステル基、-CON(R₁)R₂、-N(R₁)COR₁で表されるアミド基、-R₁₁で表される炭化水素基からなる群から選ばれる官能基を示し、ここでR₁～R₁₁は同一または異なり、炭素数1～8の炭化水素基、または水素原子を示す)
で表されるカルボン酸と、p-ニトロアニリンと

の固溶体からなることを特徴とする非線形光学材料。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、非線形光学材料に関し、さらに詳細には、大きな二次の非線形光学物性を有する有機芳香族系材料に関する。

【従来の技術】

非線形光学効果とは、例えばレーザ光のような強い光電場を物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電界の大きさの単に一次に比例する関係から、印加電場の大きさの二次以上の高次の効果が表れることをいう。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長を1/2の波長変換する第2高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換させるバラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、将来的には、光データ処理、情報処理または光通信

システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として使用される可能性がある。一般に、この分野においては、LiNbO₃を中心に、無機材料が研究検討されているが、無機材料は、その性能指数があまり大きくないこと、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、吸湿性が大きい、安定性が低いなどの難点から所望の光学素子を形成するのに大きな困難を伴う欠点があった。

近年、これらの無機材料に対して、有機材料の検討が盛んに試みられるようになってきた。

これは、有機物の応答が主として、π電子系の分極に準拠するので、非線形光学効果が大きく、かつ応答速度も大きいことが確かめられ、報告されている。例えば、エイシーエスシンポジウムシリーズ、233巻(A.C.S Symposium Series 第233巻、1983)に数多くの報告例がなされている。本発明で、問題とする二次の非線形光学特性は、3階のテンソルである

ることで分子分極を増大させた化合物は、環内の電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待されるが、実際には、その分子分極の大きさのために反転対称中心を有する構造となり、第2高調波の発生が観測されないことが多い。一般に、結晶構造を制御することは、困難な技術であり、特に対称中心を崩すような結晶系を作成するのは難しい。

この困難を克服するために、本発明者は、先に光学活性のキラル構造を利用する発明を出願し（特願昭63-72080号、特願昭63-720821号）、分子レベルでの非線形感受率をそのまま結晶構造に発現させることに成功している。

一方、高い二次の非線形光学特性を有する代表的な材料として、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)がある。この化合物は、本来大きい分子非線形感受率を有するp-ニトロアニリンが、分極効果で結晶化に際して、反転対称中心を形成するために、メチル基を導入することでこの形成を抑制するために開発された材料である。p-ニ

ので、分子または結晶で対象中心が存在すると顕在化しない。この理由のために、有機物では、分子のレベルでは、大きな分子非線形感受率を有していても、固体化、結晶化の段階ではその大きい非線形感受率を発現させる背景となる分極の効果の故により安定な中心対称のある構造が優先的に形成され、このために光学素子として二次の非線形光学効果が全く発現されないという問題があった。一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、かつその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、逆に共役長さが長くなると吸収波長は、長波長側に移り、入射光の1/2波長に対応することが起こる。その際、発生する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光損傷や、化学的に変性、あるいは熱エネルギーの吸収により燃焼することがある。従って、単純に共役長さを延長することは有利でないことが多い。

例えば、下記式(1)で表されるようなカルボキシル基、シアノ基のごとく電子吸引性の大きい基と、さらにベンゼン環に種々の置換基を導入す

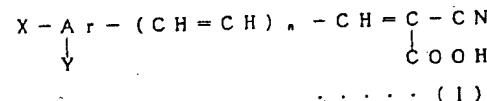
トロアニリンそのものが反転対称中心のない構造を取り得れば、新規に合成する必然性がないばかりか、分極効率の高い単純な構造の効果を充分に発現させることが可能となり、工業的意義は大きいものと考えられる。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、種々の非線形光学素子のための二次の非線形発生能を増大させた、p-ニトロアニリンの反転対称性のない結晶性化合物を提供することを目的とする。

〔課題解決のための手段〕

本発明は、下記一般式(1)



[式中、nは0、1または2を、A_rは炭素数5~14の芳香族基を、X、Yは同一または異なり、R₁-O-で表されるエーテル基、-N(R₂)R₃で表されるアミノ基、-SR₄で表されるチオエーテル基、シアノ基、ニトロ基、

$-COOR_s$ 、 $-OCOR_s$ で表されるエステル基、 $-CON(R_s)R_s$ 、 $-N(R_s)COR_s$ で表されるアミド基、 $-R_{11}$ で表される炭化水素基からなる群から選ばれる官能基を示し、ここで $R_1 \sim R_{11}$ は同一または異なり、炭素数1～8の炭化水素基、または水素原子を示す)

で表されるカルボン酸と、p-ニトロアニリンとの固溶体からなることを特徴とする非線形光学材料である。

一般式(I)において、 A_r は炭素数5～14の芳香族基を示す。この A_r としては、例えばビリジン、ベンゼン、ピフェニル、インデン、ナフタレン、ピフェニレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサンテンから誘導される基を挙げることができる。就中、ベンゼンまたはナフタレンから誘導される基が好ましい。

また、一般式(I)において、X、Yはいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置換基は

$-CH=CH-$ 基とp-位またはo-位にあることが好ましく、ともに水素原子以外の場合はp-位およびo-位にあることが好ましい。

非線形光学効果を高からしめるためには、分子構造として大きな双極子を有することが必要であり、この目的のために一般式(I)は、シアノ基、カルボキシル基を同一炭素原子上に存在させる。

また、その分子分極が相互に干渉しあうためには共役系があることが望ましいが、共役長さが長くなると吸収極大が長波長側に伸び、入射光波長、あるいは第2高調波により損傷を生ずる恐れがある。このために、共役長はあまり長くてはならない。

p-ニトロアニリンは、市販のものをそのままあるいは適宜適当な溶媒から再結晶精製して用いることができる。

本発明の固溶体は、一般式(I)のカルボン酸とp-ニトロアニリンとがモル比で1:5～5:1から好ましく形成される。

固溶体の形成は、溶融物、固相あるいは適当な

溶媒の中での混合により実施しうる。かかる溶媒としては、エタノール、メタノールらのアルコール類、ジオキサン、テトラハイドロフランらの環状エーテル類を好ましく挙げることができる。

また、融液から固溶体を形成する方法が操作性的観点からより好ましいが、化合物の安定性の観点から、あまり高温で行うのは好ましくなく、p-ニトロアニリンの融点付近に設定することが、操作性からも安定性からも望ましい。

かくして得られたカルボン酸とp-ニトロアニリンの固溶体は、結晶の形態をとり、成形性に優れ、各種素子に試形することができる、非線形光学応用分野に適用することができる。

[実施例]

以下に実施例を用いて、本発明をさらに詳しく説明する。

なお、実施例中、%は特に断らない限り、重量基準である。

また、実施例中、第2高調波発生の測定は、次のように行った。

すなわち、エス. ケー. クルツ(S. K. Kurtz)らによるジャーナル オブ アプライド フィジックス(J. Appl. Phys.)39巻、3798頁(1968年)中に記載されている方法に準拠して本発明の粉末に対して行った。入射光源として、Nd:YAGレーザ(2KW/2Hzパルス)の1.06μmの光線を使用、ガラスセル中に充填した粉末サンプルに照射し、発生した緑色光を検知することにより行った。

代表的なカルボン酸の合成例

参考例1『2-シアノ-5-(4-メトキシフェニル)-2,4-ペンタジエノン酸(化合物(I))の合成』

1. 72gの水酸化ナトリウムを含む40wt%水溶液にシアノ酢酸メチル2.51gを加え、さらに攪拌下にp-メトキシシンナムアルデヒド
2. 76gを加えて、85℃に加熱し、40時間攪拌を継続した。反応終了後、12Nの塩酸に加えて固体を回収した。

この固体をメタノール／水混合溶媒で再結晶し目的物 2.7 gを得た。このものの融点は、230°C、元素分析値は、C: 68.00%、H: 4.90%、N: 5.99%となり、計算値のC: 68.10%、H: 4.85%、N: 6.11%とよい一致を示した。

紫外可視スペクトルの吸収極大波長は、375 nm (メタノール溶媒中) であった。

参考例2「2-シアノ-3-(4-ニトロケイヒ酸)〔化合物(2)〕の合成」

12.77 g の水酸化ナトリウムを含む400 ml 水溶液にシアノ酢酸メチル 30.39 g を溶解させたのち、チッソ霧囲気下に p-ニトロベンズアルデヒド 29.76 g を加え、51時間攪拌加熱還流を継続した。反応後、12 N 塩酸に加え、沈殿を回収した。この固体をメタノールから再結晶を繰り返し、収率 51%で結晶を得た。

融点 207°C、元素分析値は、C: 55.91%、H: 2.93%、N: 12.80%となり、計算値のC: 55.02%、H: 2.75%、N:

12.84%とよい一致を示した。

λ_{max} は、302 nm であった。

参考例3「3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸〔化合物(3)〕の合成」

p-ニトロベンズアルデヒド 29.76 g にかえて、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド 25.38 g を用いる以外は、参考例2と同様にシアノ酢酸メチルとの反応を水酸化ナトリウム水溶液中で行い、得られた固体をエタノールから再結晶を2回繰り返して目的物 19.84 gを得た。

融点は 206.1°C、元素分析値は C: 61.94%、H: 4.78%、N: 6.04% となり、計算値の C: 61.79%、H: 4.76%、N: 6.01% とよい一致を示した。

λ_{max} は、353 nm であった。

赤外吸収スペクトルには、波数 2,221 cm⁻¹ に CN 基、1,956 cm⁻¹、1,573 cm⁻¹、1,512 cm⁻¹ にベンゼン環ならびに共役二重結合の存在を認めた。

参考例4～9「各種カルボン酸〔化合物(4～9)〕の合成」

参考例3と同様な方法で第1表に示す各種カルボン酸〔化合物(4～9)〕（それぞれ参考例4～9に対応する）を合成した。

第1表

化合物番号	化学構造	融点 °C	λ_{max}
4	<chem>*c1ccc(C=C(C(=O)N)c2ccccc2)cc1</chem>	229	320
5	<chem>*N(c1ccccc1)Cc2ccc(C=C(C(=O)N)c3ccccc3)cc2</chem>	226	399
6	<chem>*N(c1ccccc1)Cc2ccc(C=C(C(=O)N)c3ccccc3)cc2</chem>	288	440
7	<chem>*c1ccccc1Cc2ccc(C=C(C(=O)N)c3ccccc3)cc2</chem>	210	295
8	<chem>*c1ccccc1Cc2ccc(C=C(C(=O)N)c3ccccc3)cc2</chem>	212	320
9	<chem>*c1ccccc1Cc2ccc(C=C(C(=O)N)c3ccccc3)cc2</chem>	238	360

実施例1〔固溶体の形成〔形成方法(A)〕〕

参考例1で得られた化合物(1) 2.09 g と p-ニトロアニリン 2.6 g を粉末でよく混ぜ合わせ、70°Cの油にてエタノール 60 ml に溶解し、均一溶液を室温まで冷却することで 4.0 g の黄色結晶を得た。

この固体を粉碎し第2高調波発生能を調べたところ、尿素の約10倍の強度を示した。

実施例2〔固溶体の形成〔形成方法(B)〕〕

参考例1で得られた化合物(1) 2.0 g と p-ニトロアニリン 2.5 g を粉末でよく混ぜ合わせ、これを 160°C に 20 分静置した。

混合系は、均一な液状となり室温に冷却すると結晶固体が析出した。

この結晶をよく粉碎して第2高調波発生能を調べたところ、尿素の約16倍の強度を示した。

実施例3～14〔固溶体に形成〕

実施例1の形成方法(A)または実施例2の形成方法(B)で第2表に示す化合物の p-ニトロアニリンとの固溶体を作成し、その第2高調波

(SHG) 発生能(対尿素比)を調べた。

結果を第2表に示す。

第2表

実施例	化合物番号	形成方法	SHG発生能
3	2	A	3
4	2	B	13
5	3	A	5
6	3	B	12
7	4	A	5
8	4	B	16
9	5	B	4
10	6	B	8
11	7	B	10
12	8	B	12
13	9	A	9
14	9	B	14

(発明の効果)

本発明のp-ニトロアニリンの反転対称性のない結晶性化合物は、非線形光学効果が大きいので光データ処理、情報処理または光通信システムに

おいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子としてひろく利用することができる。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 白井重隆